

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Patent Application of

Kido, Kenichi et. al.

Application No.:

Filing Date: April 8, 2004

Title: Electrostatic Latent-Image Developing Toner

Group Art Unit:

Examiner:

Confirmation No.:

**SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following priority foreign application(s) in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

Country: Japan

Patent Application No(s): 2003-329445; 2003-329451; 2003-329453;  
2003-329455; and 2003-329460

Filed: September 22, 2003, respectively.

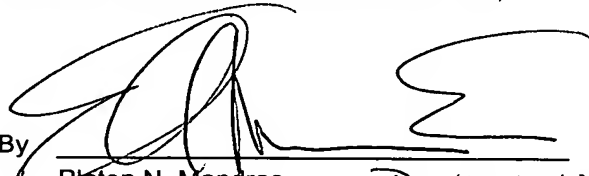
In support of this claim, enclosed is a certified copy(ies) of said foreign application(s). Said prior foreign application(s) is referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy(ies) is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

P.O. Box 1404  
Alexandria, Virginia 22313-1404  
(703) 836-6620

Date: April 8, 2004

By   
Platon N. Mandros  
Registration No. 22,124 *Pg No 32131*

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 9月22日  
Date of Application:

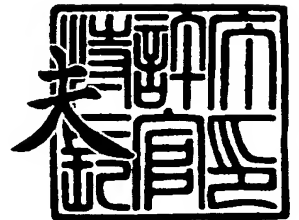
出願番号 特願2003-329460  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2003-329460]

出願人 ミノルタ株式会社  
Applicant(s):

2004年 1月28日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井 康



出証番号 出証特2004-3003744

【書類名】 特許願  
【整理番号】 190846  
【提出日】 平成15年 9月22日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 G03G 15/20  
G03G 9/08  
G03G 15/16  
G03G 15/22  
G03G 15/24

【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区安土町二丁目 3 番 1 3 号大阪国際ビル ミノ  
ルタ株式会社内  
【氏名】 城戸 謙一

【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区安土町二丁目 3 番 1 3 号大阪国際ビル ミノ  
ルタ株式会社内  
【氏名】 町田 純二

【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区安土町二丁目 3 番 1 3 号大阪国際ビル ミノ  
ルタ株式会社内  
【氏名】 安野 政裕

【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区安土町二丁目 3 番 1 3 号大阪国際ビル ミノ  
ルタ株式会社内  
【氏名】 山本 淳史

【特許出願人】  
【識別番号】 000006079  
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区安土町二丁目 3 番 1 3 号大阪国際ビル  
【氏名又は名称】 ミノルタ株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100086405  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 河宮 治  
【電話番号】 06-6949-1261  
【ファクシミリ番号】 06-6949-0361

【選任した代理人】  
【識別番号】 100103115  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 北原 康廣  
【電話番号】 06-6949-1261  
【ファクシミリ番号】 06-6949-0361

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 163028  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0113154

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

コア粒子表面にシェル層を有してなるコアシェル構造型トナー粒子を含有する静電荷像現像用トナーであって、シェル層が軟化点 6 0 ～ 1 2 0 ℃ の結晶性ポリエステル樹脂をシェル層構成樹脂全体の 7 0 ～ 1 0 0 重量% 含有する静電荷像現像用トナーを用いることを特徴とする画像形成方法。

**【請求項 2】**

転写同時定着方式を採用することを特徴とする請求項 1 に記載の画像形成方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】静電荷像現像用トナー

【技術分野】

【0001】

本発明は静電荷像現像用トナーに関する。

【背景技術】

【0002】

電子写真方式の画像形成装置に使用される静電荷像現像用トナーは少なくとも樹脂および着色剤を含有してなり、通常はさらに高温オフセット防止と低温オフセット防止のためにワックスが含有されている。高温オフセットとは加熱しすぎにより、溶融したトナー像を形成するトナーのトナー間凝集力が弱まり、トナー像の一部が定着ローラーに移行し、そのトナーが次の記録媒体（紙など）に付着する現象である。低温オフセットとはトナーを溶融するための熱エネルギーが不足し、定着ローラーに近い側のトナーのみが溶融し、記録媒体付近のトナーが溶融せず、結果として、定着ローラーとトナーの付着力の方がトナーと記録媒体との付着力よりまさり、定着ローラーにトナー像が付着し、そのトナーが次の記録媒体に付着する現象である。また、トナー粒子表面に着色剤やワックスが露出すると、トナー粒子と接触する感光体や現像ローラーなどの部材へ着色剤やワックスが移行し易くなるため、フィルミングなどの画像ノイズが発生する問題がトナーの有する本質的な課題として存在していた。

【0003】

またトナーにおいては低温定着性と耐熱保管性という互いに相反する特性が要求されている。すなわち、低温定着性とは比較的低温で記録媒体にトナー像を十分に定着させ得る特性であり、そのような低温定着性を向上させるためにはトナー構成樹脂として、溶融温度が比較的低い樹脂を使用する手法が考えられる。しかしながら、そのような手法を採ると、樹脂のガラス転移点も低下するために、比較的高温での保管時に凝集が発生するという耐熱保管性低下の問題が生じた。また、画像保管性も低下した。画像保管性は、電子写真プロセスを通った後の画像が形成された記録媒体の保管性に関するものである。画像保管性が低下すると、画像（特に両面コピー）を重ねて高温（50℃）で保管した場合に記録媒体がひっついて、はがすと画像がとれてしまう。

【0004】

低温定着性と耐熱保管性との両立を目的としてコア粒子表面にシェル層を有してなるコアシェル構造型トナー粒子において、コア材として低軟化点樹脂を用い、シェル材として高軟化点樹脂を用いる技術が報告されている（特許文献1および特許文献2）。コアの軟化点を低くして粘性を下げ低温定着性を改善し、シェルは高軟化点物質で耐熱保管性を改善しようとするものである。高軟化点樹脂としては一般的に公知の非晶性樹脂が使用される。そのような技術においてコア粒子に着色剤やワックスを含有させると、シェル層の存在によって着色剤やワックスはトナー粒子表面に露出しないため、フィルミングなどの画像ノイズを有効に防止できる。しかしながら、この技術ではシェル層の存在によってコアが溶け難くなるために、十分な低温定着性が得られなかった。またトナー粒子表面へのワックスの染み出しに時間がかかり過ぎるため、高温オフセットを十分に防止できなかった。そのため低温オフセットおよび高温オフセットの発生しない定着温度範囲（非オフセット温度幅）が狭くなる問題があった。さらにコアシェル構造型トナー粒子は、水系媒体中でコア粒子の表面にシェル用樹脂粒子を付着／融着させて得るのが一般的であるが、トナー粒子は表面が高軟化点のシェル用樹脂粒子で構成されるために、トナー粒子の融着及びトナー粒子全体の円形度を上げるのが困難であった。

【0005】

コアシェル構造型トナー粒子の低温定着性を向上させるために、シェル層に2～15重量%の結晶性樹脂を含有させる技術が報告されている（特許文献3）。しかしながら、耐熱保管性とのバランスを考えると、この構成では十分な低温定着性は発揮できなかった。

【0006】

一方、中間転写体や感光体上のトナー像を記録媒体に転写させ、定着させるに際して、転写と同時に定着を行う転写同時定着方式が装置の小径化および転写効率向上等の観点から優れていることが知られている（特許文献4）。しかしながら、従来のトナー粒子では低温定着性と耐熱保管性とのバランス確保の観点から十分な低温定着性を発揮させることができないため、上記転写同時定着方式に適用しても定着温度を有効に低減させることはできなかった。そのため、繰り返しの画像形成によって、特に中間転写体表面が荒れて光沢ムラが発生するという問題が生じていた。

#### 【0007】

また、感光体上の潜像を現像するに際して、トナー粒子をスリーブやローラ等の現像部材と規制部材との間隙を通過させることによって摩擦・帯電させる1成分現像方式では、トナー粒子に機械的なストレスに対する耐破碎性が要求される。しかしながら、上記のようなコアシェル構造型トナー粒子ではシェル層が剥がれ易く、耐破碎性に問題があった。トナー粒子の耐破碎性が低いと、現像時にトナー粒子が破碎され、帯電量分布が広がることによる実機内の汚染や規制ブレードへの固着が発生することによる縦スジの原因になる。

。

【特許文献1】特開2002-229251号公報

【特許文献2】特開2002-229248号公報

【特許文献3】特開2002-341586号公報

【特許文献4】特開2002-341584号公報

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0008】

本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、耐熱保管性に優れたトナーを用いても十分な定着強度を有する画像を形成可能で、低温オフセットおよび高温オフセットの発生しない定着温度範囲（非オフセット温度幅）が比較的広い画像形成方法を提供することを目的とする。

#### 【0009】

本発明はまた、耐熱保管性に優れたトナーを用いても十分な定着強度を有しフィルミングや画像同士のくっつきのない画像を形成可能で、低温オフセットおよび高温オフセットの発生しない定着温度範囲（非オフセット温度幅）が比較的広く、実機内での汚染や固着による画像ノイズを起こさない画像形成方法を提供することを目的とする。

#### 【0010】

本発明はまた、転写同時定着方式を採用しても、光沢ムラのない画像を形成可能な画像形成方法を提供することを目的とする。

#### 【0011】

本発明はまた、転写同時定着方式と耐熱保管性に優れたトナーを用いても十分な定着強度を有する光沢ムラのない画像を形成可能で、低温オフセットおよび高温オフセットの発生しない定着温度範囲（非オフセット温度幅）が比較的広い画像形成方法を提供することを目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0012】

本発明はコア粒子表面にシェル層を有してなるコアシェル構造型トナー粒子を含有する静電荷像現像用トナーであって、シェル層が軟化点60～120℃の結晶性ポリエステル樹脂をシェル層構成樹脂全体の70～100重量%含有する静電荷像現像用トナーを用いることを特徴とする画像形成方法。

#### 【0013】

本発明はまた転写同時定着方式を採用することを特徴とする上記画像形成方法に関する。

。

#### 【発明の効果】

#### 【0014】

本発明の画像形成方法では、耐熱保管性に優れたトナーを用いても十分な定着強度を有する画像を形成可能である。また、耐熱保管性に優れたトナーを用いても十分な定着強度を有しフィルミングによる画像ノイズのない画像を形成可能で、低温オフセットおよび高温オフセットの発生しない定着温度範囲（非オフセット温度幅）が比較的広く、実機内での汚染や固着による画像ノイズが起こらない。また、画像保管性も良好である。

本発明の画像形成方法では、転写同時定着方式を採用しても、光沢ムラのない画像を形成可能である。また、転写同時定着方式と耐熱保管性に優れたトナーを用いても十分な定着強度を有する光沢ムラのない画像を形成可能で、低温オフセットおよび高温オフセットの発生しない定着温度範囲（非オフセット温度幅）が比較的広い。

【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0015】

本発明の画像形成方法は以下に示す静電荷像現像用トナーを用いることを特徴とする。以下、まず本発明の画像形成方法に用いられるトナーについて説明する。

#### 【0016】

<静電荷像現像用トナー>

本明細書中、トナーについて樹脂の「結晶性」とは、当該樹脂の軟化点と融点との比率（軟化点／融点）が0.9以上1.1以下であることを意味する。本発明において当該比率は樹脂のモノマー組成に依存するものであり、樹脂合成時の冷却速度等の条件にはほとんど依存しない。比率が上記範囲外の樹脂を「非晶性」と定義する。

#### 【0017】

本発明において軟化点、融点およびガラス転移点はそれぞれ以下に示す方法によって測定された値を用いている。しかしながら、以下の方法によって測定されなければならないというわけではなく、以下の方法と同様の原理・原則に従う方法であれば、いかなる方法によって測定されてもよい。

#### 【0018】

（軟化点）フローテスター（CFT-500：島津製作所社製）を用い、1.0gの試料を、ダイφ1.0mm×φ1.0mm、昇温速度3.0℃/分、予熱時間180秒、荷重30kg、測定温度範囲60～180℃の条件で測定に供し、上記の試料が1/2流出したときの温度を軟化点とする。

#### 【0019】

（融点）示差走査熱量計（セイコー電子工業社製、DSC210）を用いて200℃まで昇温し、その温度から降温速度10℃/分で0℃まで冷却したサンプルを昇温速度10℃/分で測定し、融解熱の最大ピーク温度を求める。

（ガラス転移点）上記融点の測定で最大ピーク温度以下のベースラインの延長線とピークの立ち上がり部分から、ピークの頂点まで、最大傾斜を示す接線との交点の温度を求める。

#### 【0020】

本発明の静電荷像現像用トナーは、コア粒子表面にシェル層を有してなるコアシェル構造型トナー粒子を含有するものである。

#### 【0021】

本発明においてコア粒子はいかなる構成を有していて良く、例えば、少なくとも樹脂粒子が凝集／融着されてなる構成を有していても良いし、または1の樹脂粒子から構成されていてもよい。コア粒子、ひいてはトナー粒子の粒度分布および円形度分布のシャープ化および再現性などの観点から、前者の構成を有することが好ましい。

#### 【0022】

本明細書中、「凝集」は、少なくとも複数の樹脂粒子が単に付着することを意図する概念で用いるものとする。「凝集」によって、構成粒子は接触しているものの、樹脂粒子等の溶融による結合は形成されていない、いわゆるヘテロ凝集粒子（群）が形成される。そのような「凝集」によって形成される粒子群を「凝集粒子」と呼ぶものとする。

「融着」は、凝集粒子における個々の構成粒子の界面の少なくとも一部において樹脂粒

子等の溶融による結合が形成され、使用、取り扱い単位としての一つの粒子となることを意図する概念で用いるものとする。そのような「融着」がなされた粒子群を「融着粒子」と呼ぶものとする。

「凝集／融着」とは、凝集と融着とが同時あるいは段階的に起こること、または、凝集と融着とを同時あるいは段階的に起こさせる行為をいう。

#### 【0023】

コア粒子を構成する樹脂粒子の樹脂種は、当該コア粒子の表面に後述のシェル層を保持可能であれば特に制限されるものではなく、例えば、極性基を有する樹脂が好ましく使用できる。具体例として、例えば、ポリエステル樹脂；ポリウレタン；ポリアミド樹脂；フラン樹脂；エポキシ樹脂；キシレン樹脂；ポリビニルブチラール；テルペン樹脂；クマロンインデン樹脂；石油系樹脂、フェノール樹脂；天然変性フェノール樹脂；天然変性マレイン酸樹脂；アクリル樹脂；メタクリル樹脂；ポリ酢酸ビニール；が挙げられる。また、ポリスチレン、ポリ-p-クロロスチレン、ポリビニルトルエンの如きスチレンおよびその置換体の単重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体の如きスチレン系共重合体は、ポリエステルをグラフトするなどすれば好ましく用いられる。上記樹脂の中でも、シェル層との結着性、強靱性、低温定着性、ならびに画像の透明性および発色性などの観点から、ポリエステル樹脂が最も好ましい。

#### 【0024】

ポリエステル樹脂は多価アルコール成分と多価カルボン酸成分とを必要に応じて減圧雰囲気下および／または触媒の存在下で加熱によって縮重合反応させることにより製造可能である。

多価アルコール成分としては、具体的には、ポリオキシプロピレン(2, 2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3, 3)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2, 0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2, 0)-ポリオキシエチレン(2, 0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2, 0)-ポリオキシエチレン(2, 0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、イソペンチルグリコール、水添ビスフェノールA、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、キシリレングリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ビス- $\beta$ -ヒドロキシエチル)テレフタレート、トリス- $\beta$ -ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、2, 2, 4-トリメチロールペンタン-1, 3-ジオール等が用いられる。さらに、ヒドロキシカルボン酸成分として、例えば、p-オキシ安息香酸、バニリン酸、ジメチロールプロピオン酸、リンゴ酸、酒石酸、5-ヒドロキシイソフタル酸等を添加することができる。

#### 【0025】

また、多価カルボン酸成分としては、具体的には、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、ダイマー酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸ジメチルエステル、テレフタル酸ジメチルエステル、テレフタル酸モノメチルエステル、テトラヒドロテレフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ジメチルテトラヒドロフタル酸、エンドメチレンヘキサヒドロフタル酸、フマル酸、ナフタレンテトラカルボン酸、ジフェノール酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、トリメシン酸、シクロペンタンジ



カルボン酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸、2, 2-ビス-(4-カルボキシフェニル)プロパン、トリメリット酸無水物と4, 4-ジアミノフェニルメタンから得られるジイミドカルボン酸、トリス-( $\beta$ -カルボキシエチル)イソシアヌレート、イソシアヌレート環含有ポリイミドカルボン酸、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート又はイソホロンジイソシアネートの三量化反応物とトリメリット酸無水物から得られるイソシアネート環含有ポリイミドカルボン酸、ならびにこれらの酸無水物、酸塩化物および低級アルキル(炭素数1~3)エステル等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を混合して用いられる。

#### 【0026】

ポリエステル樹脂は結晶性を有していても、または非晶性を有していても良い。ポリエステル樹脂としては組成の異なる2種類以上のポリエステル樹脂が使用されてもよく、その場合、結晶性ポリエステル樹脂と非晶性ポリエステル樹脂とを併用してもよい。

#### 【0027】

ポリエステル樹脂の結晶性の有無にかかわらず、当該樹脂の軟化点は低温定着性の観点から、80~130℃、特に95~120℃であることが好ましい。2種類以上のポリエステル樹脂を使用する場合には、いずれの樹脂の軟化点も上記範囲内であるようなものを使用することが好ましい。

#### 【0028】

コア粒子の製造方法としては、一例として、いわゆる懸濁重合法、乳化重合法、溶解懸濁法、凝集法などのトナー粒子製造方法が挙げられるが、特に限定されるものではなく、公知の製造方法で作られたコア粒子を使用可能である。

#### 【0029】

コア粒子が樹脂粒子を凝集/融着してなる構成を有し、樹脂粒子がポリエステル樹脂からなる場合、当該コア粒子は、通常、溶解懸濁法によって得られたポリエステル樹脂粒子を凝集法によって凝集/融着することによって得ることができる。

#### 【0030】

詳しくは、まず所望のポリエステル樹脂を有機溶媒に溶解し、得られた溶液を水系媒体中、ホモジナイザー等の混合攪拌装置によって高速剪断下で攪拌しながら造粒し、加熱することによって有機溶媒を除去して重量平均粒径50~300nmの樹脂粒子を得る。

#### 【0031】

有機溶媒はポリエステル樹脂を溶解可能で、かつ水に不溶なものが使用され、ポリエステルの構成成分にもよるが、通常、トルエン、キシレン、ヘキサン等の炭化水素類、塩化メチレン、クロロフォルム、ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類、エタノール、ブタノール、ベンジルアルコールエーテル、テトラヒドロフラン等のアルコール類、エーテル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン等のケトン類が挙げられる。樹脂と有機溶媒との重量比は特に制限されないが、樹脂粒子の形成容易性及びその後の凝集による樹脂粒子の収率向上等から10/90~80/20の範囲であり、好ましくは30/70~70/30の範囲であり、特に好ましくは40/60~60/40の範囲である。

#### 【0032】

水系媒体中には分散安定化のために公知の界面活性剤が適宜添加されてもよい。

また、有機溶媒の除去は減圧下で行ってもよい。

樹脂粒子は後述するようないわゆる溶融懸濁法によって得てもよい。

#### 【0033】

樹脂粒子を得た後は、少なくとも樹脂粒子を水系媒体中で塩析によって凝集/融着させて体積平均粒径3.0~8.0 $\mu$ mのコア粒子を得る。水系媒体中には通常、着色剤粒子およびワックス粒子などのトナー構成材料が添加され、樹脂粒子とともに凝集/融着される。トナー構成材料として荷電制御剤粒子が添加されてもよい。これらのトナー構成材料

はコア粒子のみに含有されることに限定されるものではなく、後のシェル層形成工程で添加されてシェル層に含有させることも可能であるが、トナー粒子表面への露出による帯電性や画質等の低下を防止する観点からは、着色剤やワックス等はコア粒子のみに含有されるのが好ましい。

#### 【0034】

塩析は例えばコロイドに関する文献・書籍や高分子刊行会発行、室井宗一著「高分子ラテックスの化学」第6章以降に詳細に記載されており、溶媒中の分散粒子の電気2重層を圧縮させて粒子を凝集させるための手段である。本発明で塩析を起こすために用いられる凝集剤としては、樹脂粒子の極性官能基の極性、樹脂粒子分散液や樹脂粒子とともに凝集される着色剤粒子などの分散液に用いられる界面活性剤と逆極性の界面活性剤の他、2価以上の無機金属塩を好適に用いることができる。一般的に、価数が高いほど凝集力は増大するため、樹脂粒子の凝集スピードや製造プロセスの安定性を考慮して凝集剤は選択される。凝集剤の具体例としては、例えば、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、塩化バリウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウムなどの金属塩、及び、ポリ塩化アルミニウム、ポリ水酸化アルミニウム、多硫化カルシウム等の無機金属塩重合体などが挙げられる。

#### 【0035】

凝集剤を添加するに当って、一般的には系内での急激な凝集を抑制する観点から分散系の温度は40℃以下に保つことが好ましい。温度が40℃を越える条件で凝集剤を添加すると急速な凝集が起こり、粒径制御が困難となったり、得られた粒子のかさ密度が低く問題となる場合がある。更にその後、通常は、加熱して凝集と融着を同時進行させて融着粒子を生成させる。攪拌は通常の公知の攪拌装置、例えばパドル翼、イカリ翼、三枚後退翼、マックスブレンド翼、ダブルヘリカル等を有する反応槽で行っても良いし、ホモジナイザー、ホモキサー、ヘンシェルミキサー、等を用いることもできる。攪拌の回転数は、系が乱流状態となるように設定されることが好ましい。

#### 【0036】

凝集（塩析反応）による粒径成長は、分散液のpHと温度を調節することにより、比較的容易に制御することが可能である。pHの値は反応系のゼータ電位や等電点、また使用する凝集剤の種類・量、乳化剤の種類・量、目標とするトナーの粒径によって変わるため一義的には定義できないが、例えばアルミニウム系凝集剤を用いる場合、塩析作用を効果的に発現させるpHは2～6であり、マグネシウム系凝集剤の場合はpH7～12とされる。

#### 【0037】

反応温度についてもpHと同様、一義的に定義することはできないが、40～95℃の範囲で粒径成長が制御できる条件であることが好ましい。この範囲よりも高い温度では、凝集と融着の同時進行により形状がほぼ真球状となりやすく形状制御性に欠ける為好ましくない。反応は、所定の温度で少なくとも10分以上保持し、より好ましくは20分以上保持することにより所望の粒径のコア粒子とする。反応温度が樹脂のTgよりも低ければ粒子は凝集するだけで融着は進まず、Tgよりも高ければ粒子の凝集と融着は同時進行する。融着が進まない場合、融着は、凝集の後であってシェル層の形成前に、またはシェル層の形成時に昇温させることにより行うことができる。

#### 【0038】

コア粒子の形成工程では、所定の温度までは一定速度で昇温してもよいし、段階的に昇温しても良い。系の攪拌翼の回転数を適宜調節してもよい。

粒子の凝集速度や粒径制御については所望の粒径に到達するまで系内の粒子の凝集状態を顕微鏡や粒径測定器などでモニターしながら、反応温度や攪拌回転数を操作することで行う。そして所望の粒径に到達したときに、シェル層の形成工程に連続的に進行してもよいし、系の粒径成長を停止あるいは成長速度を遅くするために凝集力を低下させる操作を行ってもよい。

#### 【0039】

系の凝集力を低下させる手段としては、粒子の安定性を増加させる手段や凝集剤の凝集作用を低下させる手段を用いることができる。例えば粒子の安定性を増加させる手段としては系の pH を安定側に調整する（例えば酸性下で凝集させる場合は中性からアルカリ性側に、アルカリ性下で凝集させる場合は中性から酸性側に調整する）方法や上述の界面活性剤およびその水溶液を添加するなどの方法が用いられる。また凝集剤の凝集作用を低下させる手段としては価数の異なる金属カチオンを加え、拮抗作用により凝集力を著しく低下させることができる。凝集力を低下させた後に昇温し、融着を促進したり形状を球形側に制御することが可能である。

#### 【0040】

着色剤としては、各種の無機顔料、有機顔料および染料を挙げることができる。無機顔料としては、従来公知のものをを用いることができる。どのような顔料でも使用することができるが、好適な無機顔料を以下に例示する。黒色の顔料としては、例えば、ファーンズブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラック等のカーボンブラック、更にマグネタイト、フェライト等の磁性粉も用いられる。これらの無機顔料は所望に応じて、単独または複数を選択併用することが可能である。

#### 【0041】

有機顔料としては、従来公知のものをを用いることができる。どのような顔料でも使用することができるが、具体的な有機顔料を以下に例示する。

マゼンタまたはレッド用の顔料としては、C. I. ピグメントレッド 2、C. I. ピグメントレッド 3、C. I. ピグメントレッド 5、C. I. ピグメントレッド 6、C. I. ピグメントレッド 7、C. I. ピグメントレッド 15、C. I. ピグメントレッド 16、C. I. ピグメントレッド 48:1、C. I. ピグメントレッド 53:1、C. I. ピグメントレッド 57:1、C. I. ピグメントレッド 81:3、C. I. ピグメントレッド 122、C. I. ピグメントレッド 123、C. I. ピグメントレッド 139、C. I. ピグメントレッド 144、C. I. ピグメントレッド 149、C. I. ピグメントレッド 166、C. I. ピグメントレッド 177、C. I. ピグメントレッド 178、C. I. ピグメントレッド 184、C. I. ピグメントレッド 185、C. I. ピグメントレッド 222、C. I. ピグメントレッド 238 等が挙げられる。

#### 【0042】

オレンジまたはイエロー用の顔料としては、C. I. ピグメントオレンジ 31、C. I. ピグメントオレンジ 43、C. I. ピグメントイエロー 12、C. I. ピグメントイエロー 13、C. I. ピグメントイエロー 14、C. I. ピグメントイエロー 15、C. I. ピグメントイエロー 17、C. I. ピグメントイエロー 74、C. I. ピグメントイエロー 93、C. I. ピグメントイエロー 94、C. I. ピグメントイエロー 97、C. I. ピグメントイエロー 138、C. I. ピグメントイエロー 180 等が挙げられる。

グリーンまたはシアン用の顔料としては、C. I. ピグメントブルー 15、C. I. ピグメントブルー 15:2、C. I. ピグメントブルー 15:3、C. I. ピグメントブルー 16、C. I. ピグメントブルー 60、C. I. ピグメントグリーン 7 等が挙げられる。

#### 【0043】

染料としては C. I. ソルベントレッド 1、同 49、同 52、同 58、同 63、同 111、同 122、C. I. ソルベントイエロー 19、同 44、同 77、同 79、同 81、同 82、同 93、同 98、同 103、同 104、同 112、同 162、C. I. ソルベントブルー 25、同 36、同 60、同 70、同 93、同 95 等を用いることができ、またこれらの混合物も用いることができる。

これらの有機顔料および染料は所望に応じて、単独または複数を選択併用することが可能である。

#### 【0044】

これらの着色剤は公知の界面活性剤の存在下で水中に分散させた分散体の状態のものをを用いるのが望ましい。着色剤分散体は分散粒径が  $1\ \mu\text{m}$  以下のものをを用いるのが好ましく

、より好ましくは30～300 nmの範囲である。

【0045】

ワックスもまた公知の界面活性剤の存在下で水中に分散させた分散体の状態のものを用いるのが望ましい。

ワックス分散体は1 μm以下の分散粒径を有することが好ましく、より好ましくは30～300 nmの範囲である。

【0046】

ワックスとしては、種々の公知のもので、かつ水中に分散することができるものを例示することができる。このようなワックスの具体例としては、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、共重合ポリエチレン、グラフト化ポリエチレン、グラフト化ポリプロピレン等のオレフィン系ワックス、ベヘン酸ベヘニル、モンタン酸エステル、ステアリン酸ステアリル等の長鎖脂肪族基を有するエステル系ワックス、水添ひまし油、カルナバワックス等の植物系ワックス、ジステアリルケトン等の長鎖アルキル基を有するケトン、アルキル基、フェニル基を有するシリコン系ワックス、ステアリン酸等の高級脂肪酸、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド等の高級脂肪酸アミド、長鎖脂肪酸アルコール、ペンタエリスリトール等の長鎖脂肪酸多価アルコール、及びその部分エステル体、パラフィン系ワックス、フィッシュアトロプシユワックス等が例示される。

【0047】

本発明のトナーを構成する好適なワックスとして、下記一般式(1)で示される結晶性のエステル化合物(以下、「特定のエステル化合物」という。)からなるものを挙げることができる。

一般式(1)： $R^1-(OCO-R^2)_n$

(式中、 $R^1$ および $R^2$ はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよい炭素数1～40の炭化水素基を示し、 $n$ は1～4の整数である。)

【0048】

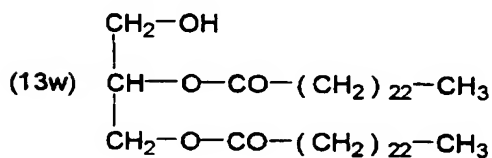
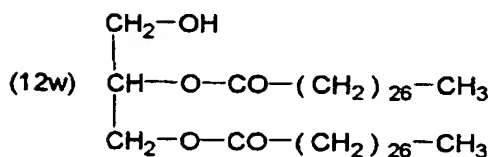
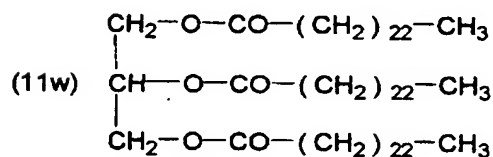
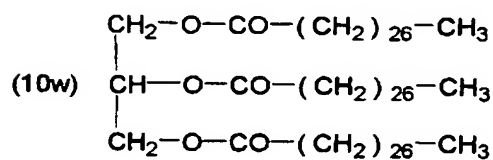
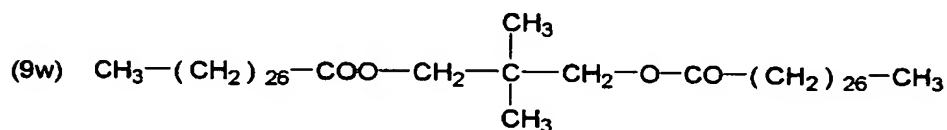
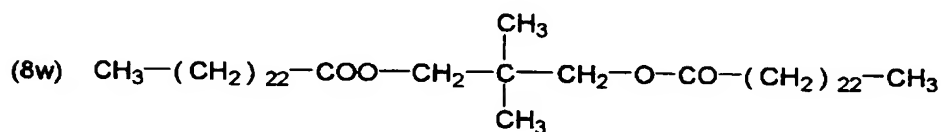
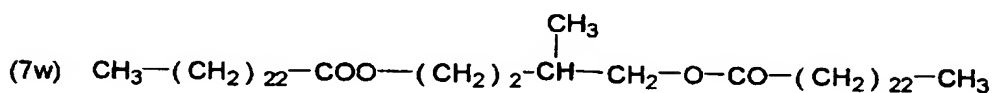
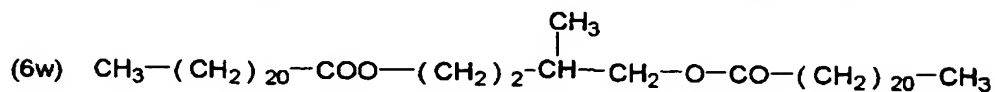
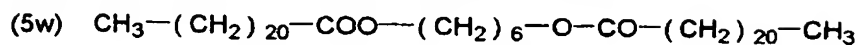
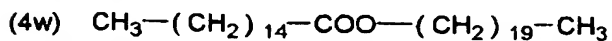
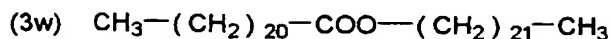
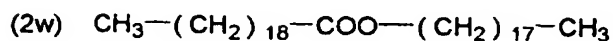
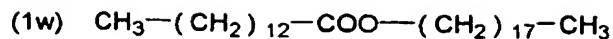
特定のエステル化合物を示す一般式(1)において、 $R^1$ および $R^2$ は、それぞれ、置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。炭化水素基 $R^1$ の炭素数は1～40とされ、好ましくは1～20、更に好ましくは2～5とされる。炭化水素基 $R^2$ の炭素数は1～40とされ、好ましくは16～30、更に好ましくは18～26とされる。また、一般式(1)において、 $n$ は1～4の整数とされ、好ましくは2～4、さらに好ましくは3～4、特に好ましくは4とされる。特定のエステル化合物は、アルコールとカルボン酸との脱水縮合反応により好適に合成することができる。

【0049】

特定のエステル化合物の具体例としては、下記式(1w)～(22w)に示す化合物を例示することができる。

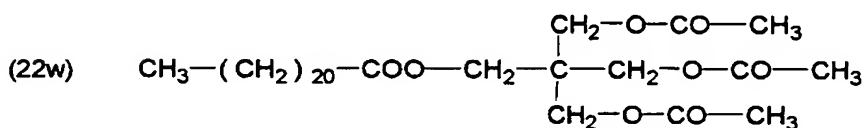
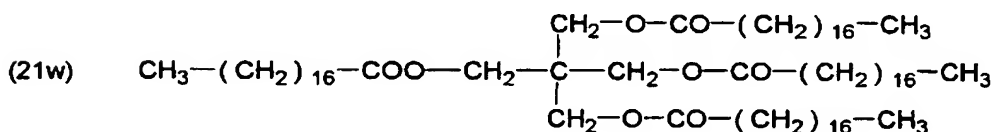
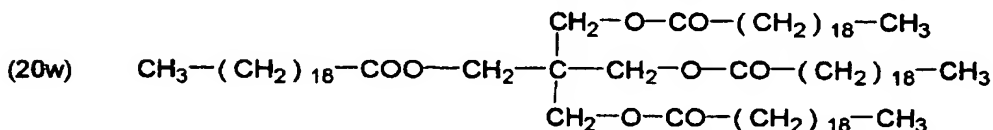
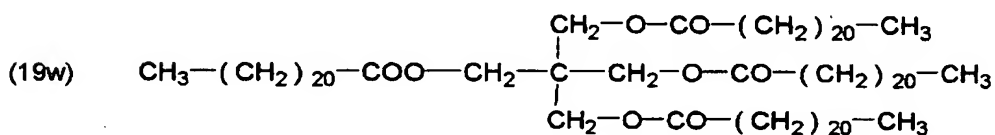
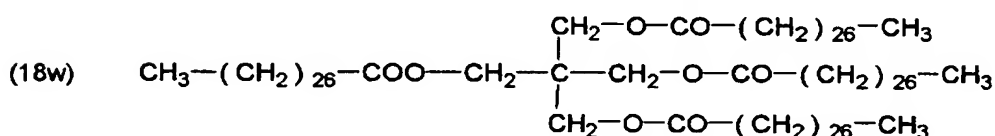
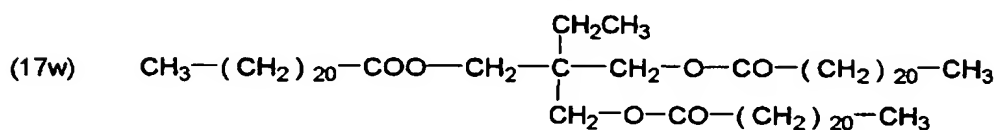
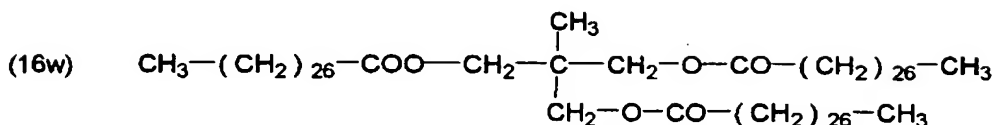
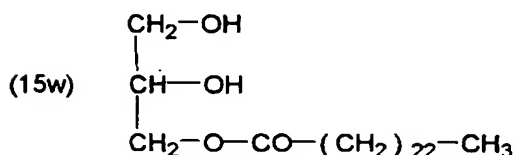
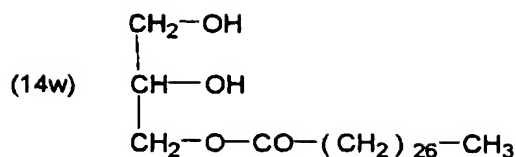
【0050】

## 【化 1】



【 0 0 5 1 】

## 【化2】



## 【0052】

これらのワックスの中で定着性を改善するためにより好ましいのは、融点が100℃以下のワックスであり、更に好ましいワックスの融点は50～100℃の範囲、特に好ましいのは60～90℃の範囲である。融点が100℃を越えると定着温度低減の効果が乏しくなる。

## 【0053】

荷電制御剤としては、公知の任意のものを単独ないしは併用して用いることができる。カラートナー適応性（荷電制御剤自体が無色ないしは淡色でトナーへの色調障害がないこと）を勘案すると、正荷電性としては四級アンモニウム塩化合物が、負荷電性としてはサリチル酸もしくはアルキルサリチル酸のクロム、亜鉛、アルミニウム等との金属塩、金属

錯体や、ベンジル酸の金属塩、金属錯体、アミド化合物、フェノール化合物、ナフトール化合物、フェノールアミド化合物等が好ましい。これらの荷電制御剤は公知の界面活性剤等を用いて分散体とし、上記の着色剤やワックスとともに使用することができる。

#### 【0054】

本発明においてコア粒子表面に形成されるシェル層は軟化点60～120℃、好ましくは60～110℃の結晶性ポリエステル樹脂をシェル層構成樹脂全体の70～100重量%、好ましくは70～95重量%含有する。本発明においてはシェル層に特定軟化点の結晶性ポリエステル樹脂を特定量含有させることにより、低温定着性と耐熱保管性との両立を比較的高レベルで達成する。すなわち、結晶性ポリエステルの分子運動が始まる温度は軟化点以上の温度であり、ガラス転移点以上の温度で分子運動が始まる非晶性樹脂より高いので、そのような結晶性ポリエステル樹脂をシェル層に含有させることによって優れた耐熱保管性を確保できる。また結晶性ポリエステル樹脂は軟化点以上の温度で分子運動が始まった後、比較的速やかに熔融し、粘度が迅速に低減される。そのため、ガラス転移点以上の温度で分子運動が始まった後、徐々に粘度が低減される非晶性樹脂と比較して、結晶性ポリエステル樹脂は低温で、かつ速やかに熔融するので、そのような樹脂をシェル層に含有させることにより、低温定着性が有効に向上する。それらの結果として、本発明のトナーは低温定着性と耐熱保管性との両立を比較的高レベルで達成できる。

#### 【0055】

結晶性ポリエステルの軟化点が高すぎると、シェル層が速やかに熔融できないので、低温での定着を行えず、また高温オフセットが発生し易くなる。そのため、定着温度を上げざるを得ず、その場合には転写同時定着方式において光沢ムラが発生する。一方、軟化点が低すぎると、耐熱保管性、画像保管性、耐破砕性、耐フィルミング性が悪化する。またトナーの熔融過多が起きるので、高温オフセットが発生しやすくなり、結果として非オフセット温度幅が狭くなる。

結晶性ポリエステルの含有量が少な過ぎると、低温定着性と耐熱保管性の両立を達成することが困難になり、たとえ達成できたとしてもシェル層が速やかに熔融しないために高温オフセットが発生し易くなって非オフセット温度幅が狭くなる。

#### 【0056】

本発明において結晶性ポリエステル樹脂は前記のような「結晶性」を有する限り、上記したいかなる多価アルコール成分や多価カルボン酸からなっていてよいが、通常は、2価アルコール成分と2価カルボン酸成分とを縮重合させてなるポリエステル樹脂であって、それらの成分のうち少なくとも一方の成分として直鎖状化合物を用いたものを使用する。すなわち少なくとも直鎖状2価アルコール化合物または／および直鎖状2価カルボン酸化合物を構成成分として含有する結晶性ポリエステル樹脂を使用する。

#### 【0057】

直鎖状化合物（すなわち直鎖状2価アルコール化合物および直鎖状2価カルボン酸化合物）は芳香環、ヒドロ芳香環および不飽和結合を有さない直鎖状脂肪族化合物であり、置換基として炭素数1～2のアルキル基を有しても良い。

#### 【0058】

結晶性ポリエステルを構成する2価アルコール成分のうち直鎖状2価アルコール化合物の具体例として、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタングリコール、1, 6-ヘキサングリコール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 10-デカンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられる。

#### 【0059】

2価アルコール成分のうち上記直鎖状2価アルコール化合物以外の非直鎖状2価アルコール化合物の具体例として、例えば、1, 4-ブテンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオレングリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールA、ビスフェノールZ、水素添加ビスフェノールA等が挙げられる。

**【0060】**

2価カルボン酸成分のうち直鎖状2価カルボン酸化合物の具体例として、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸ならびにこれらの酸無水物、酸塩化物および低級アルキル（炭素数1～3）エステル等が挙げられる。

**【0061】**

2価カルボン酸成分のうち上記直鎖状2価カルボン酸化合物以外の非直鎖状2価カルボン酸化合物の具体例として、例えば、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸ならびにこれらの酸無水物、酸塩化物および低級アルキル（炭素数1～3）エステル等が挙げられる。

**【0062】**

結晶性ポリエステル樹脂を構成するカルボン酸成分として、上記2価カルボン酸成分以外に、*n*-ドデシルコハク酸、*n*-ドデセニルコハク酸、イソドデシルコハク酸、イソドデセニルコハク酸、*n*-オクチルコハク酸、*n*-オクテニルコハク酸ならびにこれらの酸無水物、酸塩化物および低級アルキル（炭素数1～3）エステルを使用してもよい。

**【0063】**

結晶性ポリエステル樹脂を構成する上記のようなアルコール成分およびカルボン酸成分の合計量に占める直鎖状化合物の割合は通常、20～100重量%であり、好ましくは30～100重量%、より好ましくは40～100重量%である。直鎖状化合物は2種類以上組み合わせ使用してもよく、例えば、1種類以上の直鎖状2価アルコール化合物と1種類以上の直鎖状2価カルボン酸化合物を併用してもよい。その場合には直鎖状化合物の合計量が上記範囲内であればよい。

**【0064】**

シェル層を構成し得る結晶性ポリエステル樹脂以外の非晶性ポリエステル樹脂としては、前記した多価アルコール成分と多価カルボン酸成分とからなるものが使用可能である。非晶性ポリエステル樹脂をシェル層に含有させる場合、当該樹脂の軟化点は特に制限されず、通常80～130℃、特に95～120℃が好適である。

**【0065】**

結晶性ポリエステル樹脂および非晶性ポリエステル樹脂は所定のアルコール成分とカルボン酸成分とを必要に応じて減圧雰囲気下および／または触媒の存在下で加熱によって縮重合反応させることにより製造可能である。

**【0066】**

シェル層は、水系媒体中、コア粒子表面に結晶性ポリエステル樹脂粒子および所望により非晶性ポリエステル樹脂粒子（以下、単にシェル粒子ということがある）を付着／融着させてコア粒子を粒子成長させることにより形成可能である。「付着／融着」とは、付着と融着とが同時あるいは段階的に起こること、または、付着と融着とを同時あるいは段階的に起こさせる行為をいう。

**【0067】**

結晶性ポリエステル樹脂粒子は溶融懸濁法によって得ることができる。詳しくは、水系媒体中、結晶性ポリエステル樹脂を必要に応じて加圧下で加熱によって溶融させた後、攪拌によって高速剪断下で造粒し、室温まで冷却することによって得ることができる。

水系媒体中には、溶解懸濁法における水系媒体と同様に、分散安定化のために公知の界面活性剤が適宜添加されていてもよい。

**【0068】**

非晶性ポリエステル樹脂粒子は溶融懸濁法によって得ても良いし、または前記溶解懸濁法によって得ても良い。

結晶性ポリエステル樹脂粒子および非晶性ポリエステル樹脂粒子はいずれも重量平均粒径30～300nmを有することが好ましい。

**【0069】**

コア粒子表面にシェル粒子を付着／融着させるためには、コア粒子を得るための凝集／



融着工程に連続して、このシェル層形成工程を実施することが好ましい。すなわち、樹脂粒子の凝集／融着によって得られたコア粒子の分散液にシェル粒子の分散液を添加する。このとき、シェル粒子の付着／融着によってコア粒子を粒子成長させるために、凝集／融着工程で所望の粒径に到達させたときの反応温度またはそれ以上の温度に設定することが好ましい。

#### 【0070】

コア粒子に対するシェル粒子の付着性（即ち凝集性）を制御する手段としては凝集／融着工程で挙げた手段（反応温度や系のpH、攪拌回転数、活性剤などの調整）を用いることができる。上記手段により、シェル粒子同士の凝集を避けコアにシェル粒子が付着していくような緩やかな条件に設定することが望ましい。また、上記の手段でシェル粒子がコア粒子に付着しない場合は、凝集／融着工程で用いた凝集剤を適宜追加添加することにより凝集力を増加させて付着させてもよい。

#### 【0071】

シェル粒子がコア粒子に付着する様子や融着する様子は、反応途中のサンプリングにより電子顕微鏡で粒子表面を観察することで確認することができる。また、サンプリングした分散液を遠心分離機にかけて、上澄み液が白濁していないことを確認することで全てのシェル粒子が付着していることを確認することも可能である。系内で浮遊するシェル粒子が全てコア粒子に付着したのを確認した後は、通常、完全に系の凝集力を消失させて粒子成長を停止し、シェル層の被膜化・粒子の形状制御を行う（熟成処理段階）。粒子の形状については上述の形状測定装置FPIA-2000により随時モニターすることができる。

#### 【0072】

コア粒子を構成する樹脂粒子とシェル層を構成する樹脂粒子との配合重量比（コア：シェル）は95：5～70：30、特に90：10～80：20であることが好ましい。

#### 【0073】

以上のようにして得られるコア－シェル構造のトナー粒子の形状（好ましくは平均円形度＝0.930～0.995）は、コア粒子の形状（好ましくは平均円形度＝0.850～0.950）およびこの付着／融着工程の熟成処理段階における加熱条件を調整することで容易に制御することができる。

#### 【0074】

得られたトナー粒子には、通常、洗浄処理、乾燥処理および外添処理がなされる。

特に外添処理工程では、乾燥処理されたトナー粒子に対して単独あるいは複数種の外添剤を添加・混合する。外添剤を添加・混合するために使用される装置としては、タービュラーミキサー、ヘンシェルミキサー、ナウターミキサー、ハイブリダイザー、V型混合機などの種々の公知の混合装置や表面改質装置を挙げることができる。この工程において複数種の外添剤を添加する場合は、1度に全ての添加剤を混合処理しても構わないし、分割して混合処理してもよい。

更に得られた粒子を目開きが30～200 $\mu$ m程度のフルイによって粗大粒子を除去することが望ましい。

#### 【0075】

外添剤としては、シリカ、アルミナ、チタニア、チタン酸ストロンチウム、酸化セリウム等の各種無機酸化微粒子、必要に応じて疎水化処理した微粒子、ビニル系重合体、ステアリン酸亜鉛やステアリン酸カルシウムなどの金属石鹸等が使用できる。特にフルカラートナーにおいてはプロセスが複雑となるため、流動性、帯電性、転写性、クリーニング性をさらに向上させ得る機能性粒子を添加することが望ましい。外添剤の添加量は、トナー粒子に対して0.05～5重量部の範囲が好ましい。

#### 【0076】

以上のような本発明のトナーは低温定着性および耐熱保管性が十分に優れており、定着温度を比較的低温、例えば125～135℃に設定されても、低温オフセットの発生しない良好な定着が可能である。そのため、転写同時定着方式に適用された場合でも、中間転

写体表面の粗面化を有効に防止でき、光沢ムラのない画像を形成できる。

また本発明のトナーは上記のように比較的低温でも良好な定着が可能であり、しかもシエル層が速やかに溶解しコア粒子内のワックスの染み出しが迅速である。そのため、比較的広い非オフセット温度幅を有効に確保できる。

#### 【0077】

また本発明のトナーは、スチレンアクリル系樹脂より一般的に強度が高いポリエステル樹脂をシエル層に含有させているので、1成分現像方式に適用された場合でも耐破砕性に優れている。

また本発明のトナーはコアシエル構造を有するため、耐フィルミング性および画像保管性にも優れている。

#### 【0078】

本発明のトナーは、磁性または非磁性の一成分現像剤として使用することもできるが、キャリアと混合して二成分現像剤として使用してもよい。本発明のトナーを二成分現像剤として使用する場合において、キャリアとしては、鉄、フェライト、マグネタイト等の金属、それらの金属とアルミニウム、鉛等の金属との合金等の従来から公知の材料を用いることができる。

#### 【0079】

##### <画像形成方法>

本発明の画像形成方法は以上に示す静電荷像現像用トナーを用いる限り、他の構成を特に制限されるものではない。以下、本発明の画像形成方法の基本的な構成を図1を用いて簡単に説明する。

#### 【0080】

図1は本発明の画像形成方法を採用した画像形成装置の一例を示す概略構成図である。画像形成装置は通常、感光体（像担持体）10、帯電装置12、露光装置13、現像装置14、転写装置15、クリーニング装置16、光除電装置17、定着装置18および前記したトナーが備わっており、トナーは現像装置14に収容されている。

#### 【0081】

画像を形成するに際してはまず、感光体10を回転させて、コロナチャージャー等の帯電装置12によってこの感光体の表面を帯電させる。次に、帯電された感光体10の表面に露光装置13によりデジタル式またはアナログ式の露光を行い、感光体10の表面に静電潜像を形成する。このように静電潜像が形成された感光体10の表面に現像装置14から前記トナーを供給して、感光体10の表面に静電潜像に応じたトナー像を形成する。現像装置14においてトナーは、トナーだけを用いた一成分現像剤として収容されていてもよいし、トナーとキャリアとを混合させた二成分現像剤として収容されていてもよい。また、現像装置14による現像は、反転現像、正規現像の何れであってもよい。次いで、感光体10の表面に形成されたトナー像を転写・分離チャージャー等の転写装置15を介して記録紙等の記録部材20上に転写させる。一方、トナー像を記録部材に転写させた後は、感光体10の表面に残留するトナーをクリーニング装置16によって除去する。感光体表面をクリーニングした後は、感光体10の表面にLEDや冷陰極管等の光除電装置17から光を照射させて、感光体10の表面に残留する電位を除去する。

#### 【0082】

本発明の画像形成方法は上記の一例に限定されるものではない。例えば、図1の装置は1つの現像装置しか有していないが、異なる色のトナーを収容した複数の現像装置および感光体上のトナー像を記録部材に転写する前に該トナー像を一旦、保持させるための中間転写体を有するフルカラー画像形成装置において本発明の画像形成方法を採用してもよい。

#### 【0083】

##### <転写同時定着方式>

本発明の画像形成方法は転写同時定着方式を採用することが好ましい。前記トナーは低温定着性に優れ、定着温度を低減できるので、定着のために中間転写体が加熱される転写

同時定着方式において中間転写体の加熱温度を低減でき、結果として中間転写体の粗面化を有効に抑制でき、光沢ムラの発生を防止できるためである。

#### 【0084】

転写同時定着方式は、中間転写体上のトナー像を記録媒体に転写させ、定着させるに際して、転写と同時に定着を行うものである。そのような転写同時定着方式について図2を用いて簡単に説明する。図2は、本発明の画像形成方法における転写同時定着方式を採用した定着工程（転写同時定着工程）に使用することができる転写・定着装置30の一例を示す概略構成図である。この転写・定着装置30は、中間転写体1を介して対向するように、定着ローラー7とベルトニップ装置9とが配置されてなるベルトニップ方式の転写・定着装置である。ベルトニップ装置9は、支持ローラー4a, 4b, 4cによって張架された耐熱ベルト5を備え、耐熱ベルト5の内側には加圧ローラー6が配置されている。この加圧ローラー6内には、ヒーターランプ8bが備えられ、加圧ローラー6の表面を加熱する。加圧ローラー6の内部には加熱手段が全くななくてもよい。定着ローラー7は、表面に弾性体が被覆され、内部にヒーターランプ8aが備えられ、定着ローラー7の表面を加熱する。ここでも、加熱手段が全くなってもよい。

#### 【0085】

図2に示す転写・定着装置30は、定着ローラー7と、支持ローラー4a, 4b, 4cによって張架された耐熱ベルト5との間にニップを形成するように、耐熱ベルト5を定着ローラー7に圧接し、該ニップの出口において、耐熱ベルト5の内側に配置された加圧ローラー6により、耐熱ベルト5を介して定着ローラー7の弾性体に歪みを生じさせている。定着ローラー7及び加圧ローラー6としては、金属ロール上に耐熱弾性層を有するものを用いることができる。前記金属ロールとしては、例えば、アルミニウム、鉄、銅等の中空ロールが挙げられる。また、前記耐熱弾性層を構成する成分としては、例えば、シリコンゴム、フッ素ゴム、フッ素ラテックス、フッ素樹脂等が挙げられる。この耐熱弾性層の厚さは、目的に応じて適宜選択することができる。耐熱ベルト5の材質には、例えば、ポリイミドフィルム、ステンレス製ベルト等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0086】

図2の転写・定着装置30において、中間転写体上のトナー像の記録媒体への転写と同時に定着を行うに際して、中間転写体1上に形成されたトナー像2は加熱器8cにより加熱され溶融する。耐熱ベルト5は、用紙（記録媒体）3の送紙に伴い、定着ローラー7に圧接する。中間転写体1に保持された、トナー像2は、先ず、中間転写体1と用紙3とに挟まれた状態で、中間転写体1により耐熱ベルト5に押し付けられることにより加圧される。次いで、中間転写体1と用紙3が定着ローラー7及び加圧ローラー6の間を移動することにより、更に強く加圧されるとともに、加熱される。そして、冷却装置8dにより、加熱領域から一体となって搬送されてくる中間転写体1及び用紙3を冷却し、結果として転写同時定着が達成される。

#### 【0087】

##### <フルカラー画像形成方法>

転写同時定着方式を採用した本発明の画像形成方法、特にフルカラー画像形成方法は感光体（像担持体）上に形成されたトナー像を中間転写体上へ転写する転写工程と、該中間転写体上のトナー像を記録媒体上に転写するとともに定着する転写同時定着工程とを含んでなる。そのような本発明のフルカラー画像形成方法について図3を用いて説明する。図3は本発明の画像形成方法を採用したフルカラー画像形成装置の一例を示す概略構成図である。

#### 【0088】

図3に示すフルカラー画像形成装置は、図2に示す転写同時定着を達成する転写・定着装置30とフルカラー現像機構を有するものである。フルカラー現像機構は4つの現像装置A1～A4と4つの感光体10が使用されたタンデム式であり、4つの現像装置A1～A4に黄色、マゼンダ色、シアン色、黒色の異なった色彩の前記トナーを収容する。この4つの現像装置A1～A4はフルカラー画像形成装置内に並列に配置され、各現像装置A1

～A 4 におけるトナー担持体21と対向するようにしてそれぞれ感光体10を設けている。また、感光体10を基準にして現像装置A 1～A 4 と反対側の位置に無端ベルト状になった中間転写体1を設け、この中間転写体1が各感光体10と接触するようにしている。

#### 【0089】

このようなフルカラー画像形成装置によってフルカラー画像を形成するにあたっては、まず、黄色のトナーが収容された第1の現像装置A 1のトナー担持体21と対向する感光体10を回転させて、この感光体10の表面を帯電装置12によって一様に帯電させ、このように帯電された感光体10に対して露光装置13により画像信号に従った露光を行って、この感光体10の表面に静電潜像を形成する。このように静電潜像が形成された感光体10と第1の現像装置A 1におけるトナー担持体21とが対向する現像領域において、トナー担持体21から黄色のトナーを感光体10に形成された静電潜像部分に供給して、感光体10に静電潜像に対応した黄色のトナー像を形成する。そして、このように感光体10に形成された黄色のトナー像を、中間転写体1に転写する（転写工程）。一方で、転写後における感光体10に残留している黄色のトナーをクリーニング装置16によって感光体10から除去し、その後、光除電装置（図示せず）によって感光体10の表面に残留する電位を除去する。

#### 【0090】

次いで、第2～第4の現像装置A 2～A 4においても、上記の第1の現像装置A 1おいてと同様にして、中間転写体1上にマゼンダ色、シアン色、黒色のトナー像を順々に転写し（転写工程）、中間転写体1上にフルカラーのトナー像2を形成する。その後は、中間転写体上のトナー像を、上記した定着同時転写方式に従って転写・定着装置30によって、用紙（記録媒体）3上に転写するとともに定着し、転写同時定着を達成する（転写同時定着工程）。転写同時定着を行った後は、中間転写体1及び用紙3は更に搬送され、支持ローラー50において用紙3が用紙自体の腰の強さによって中間転写体1からトナー像2とともに分離され、用紙上に定着されたトナー像からなるフルカラー画像が形成される。

#### 【実施例】

##### 【0091】

以下、実施例を用いて本発明を詳しく説明するが、実施例によって本発明の範囲が制限されるものではない。特記しない限り、「部」は「重量部」を意味するものとする。

##### 【0092】

（樹脂分散液の製造）

結晶性樹脂1：

アジピン酸800部、1, 4-シクロヘキサジメタノール550部、ジブチルスズ2部をフラスコ内で混合し、減圧雰囲気下で240℃に加熱して6時間脱水縮合し樹脂を得た。軟化点は91℃であった。融点は87℃であった。得られた樹脂200部とイオン交換水784部、アニオン性界面活性剤（日本油脂社製：ニューレックスR）16部を95℃に加熱しながらホモジナイザー（IKAジャパン社製：ウルトラタラクス）で混合攪拌した後、室温まで冷却し、結晶性樹脂1分散液（平均粒径160nm）を得た。

##### 【0093】

結晶性樹脂2：

フマル酸800部、1, 4-ブタンジオール300部、1, 6-ヘキサジオール250部、ジブチルスズ2部をフラスコ内で混合し、減圧雰囲気下で240℃に加熱して6時間脱水縮合し樹脂を得た。軟化点は117℃であった。融点は116℃であった。得られた樹脂200部とイオン交換水784部をオートクレーブ中で加熱しながら、ホモジナイザー（IKAジャパン社製：ウルトラタラクス）で混合攪拌した後、アニオン性界面活性剤（日本油脂社製：ニューレックスR）16部を添加、室温まで冷却し、結晶性樹脂2分散液（平均粒径160nm）を得た。

##### 【0094】

結晶性樹脂3：

セバシン酸ジメチル800部、エチレングリコール550部、ジブチルスズ2部をフラスコ内で混合し、減圧雰囲気下で240℃に加熱して6時間脱水縮合し樹脂を得た。軟化

点は64℃であった。融点は61℃であった。得られた樹脂200部とイオン交換水784部、アニオン性界面活性剤（日本油脂社製：ニューレックスR）16部を80℃に加熱しながらホモジナイザー（IKAジャパン社製：ウルトラタラクス）で混合攪拌した後、室温まで冷却し、結晶性樹脂3分散液（平均粒径160nm）を得た。

#### 【0095】

##### 結晶性樹脂4：

セバシン酸ジメチル800部、エチレングリコール550部、ジブチルスズ2部をフラスコ内で混合し、減圧雰囲気下で240℃に加熱して6時間脱水縮合し樹脂を得た。軟化点は51℃であった。融点は50℃であった。得られた樹脂200部とイオン交換水784部、アニオン性界面活性剤（日本油脂社製：ニューレックスR）16部を70℃に加熱しながらホモジナイザー（IKAジャパン社製：ウルトラタラクス）で混合攪拌した後、室温まで冷却し、結晶性樹脂4分散液（平均粒径160nm）を得た。

#### 【0096】

##### 結晶性樹脂5：

フマル酸800部、1,4-ブタンジオール400部、1,6-ヘキサジオール150部、ジブチルスズ2部をフラスコ内で混合し、減圧雰囲気下で240℃に加熱して6時間脱水縮合し樹脂を得た。軟化点は125℃であった。融点は123℃であった。得られた樹脂200部とイオン交換水784部をオートクレーブ中で加熱しながら、ホモジナイザー（IKAジャパン社製：ウルトラタラクス）で混合攪拌した後、アニオン性界面活性剤（日本油脂社製：ニューレックスR）16部を添加、室温まで冷却し、結晶性樹脂5分散液（平均粒径160nm）を得た。

#### 【0097】

##### スルホン化結晶性樹脂1：

テレフタル酸ジメチル720部、5-スルホイソフタル酸ナトリウムジメチル80部、1,10-デカンジオール550部、ジブチルスズ2部をフラスコ内で混合し、減圧雰囲気下で240℃に加熱して6時間脱水縮合し樹脂を得た。軟化点は89℃であった。融点は87℃であった。得られた樹脂200部とイオン交換水800部を95℃に加熱しながらホモジナイザー（IKAジャパン社製：ウルトラタラクス）で混合攪拌した後、室温まで冷却し、スルホン化結晶性樹脂1分散液（平均粒径160nm）を得た。

#### 【0098】

##### スルホン化結晶性樹脂2：

テレフタル酸ジメチル720部、5-スルホイソフタル酸ナトリウムジメチル80部、1,10-デカンジオール550部、ジブチルスズ2部をフラスコ内で混合し、減圧雰囲気下で240℃に加熱して6時間脱水縮合し樹脂を得た。軟化点は105℃であった。融点は104℃であった。得られた樹脂200部とイオン交換水800部をオートクレーブ中で加熱しながらホモジナイザー（IKAジャパン社製：ウルトラタラクス）で混合攪拌した後、室温まで冷却し、スルホン化結晶性樹脂2分散液（平均粒径160nm）を得た。

#### 【0099】

##### ポリエステル樹脂1（PES1）：

ポリオキシプロピレン（2,2）-2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（BPA-PO）400部、ポリオキシエチレン（2,0）-2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン付加物（BPA-EO）600部、テレフタル酸1200部、フマル酸800部、ジブチルスズ4部をフラスコ内で混合し、減圧雰囲気下で220℃に加熱して8時間脱水縮合し非晶性ポリエステル樹脂を得た。軟化点は105℃であった。融点は64℃であった。得られた樹脂200部を室温でTHF300部に溶解し、この溶液を、ホモジナイザー（IKAジャパン社製：ウルトラタラクス）で混合攪拌したイオン交換水800部に加えて乳化させた。乳化液を70℃に加熱して余分なTHFを留去して、PES1分散液（平均粒径160nm）を得た。

#### 【0100】

**ポリエステル樹脂 2 (PES2) :**

BPA-PO400部、BPA-EO600部、テレフタル酸1200部、フマル酸800部、ジブチルスズ4部をフラスコ内で混合し、減圧雰囲気下で220℃に加熱して8時間脱水縮合し非晶性ポリエステル樹脂を得た。軟化点は108℃であった。融点は64℃であった。得られた樹脂200部を室温でTHF300部に溶解し、この溶液を、ホモジナイザー (IKAジャパン社製:ウルトラタラクス) で混合攪拌したイオン交換水800部に加えて乳化させた。乳化液を70℃に加熱して余分なTHFを留去して、PES2分散液 (平均粒径160nm) を得た。

**【0101】****ポリエステル樹脂 3 (PES3) :**

BPA-PO600部、BPA-EO400部、テレフタル酸1200部、フマル酸700部、ジブチルスズ4部をフラスコ内で混合し、減圧雰囲気下で240℃に加熱して8時間脱水縮合し非晶性ポリエステル樹脂を得た。軟化点は119℃であった。融点は61℃であった。得られた樹脂200部を室温でTHF300部に溶解し、この溶液を、ホモジナイザー (IKAジャパン社製:ウルトラタラクス) で混合攪拌したイオン交換水800部に加えて乳化させた。乳化液を70℃に加熱して余分なTHFを留去して、PES3分散液 (平均粒径160nm) を得た。

**【0102】****スルホン化ポリエステル樹脂 1 (スルホン化PES1) :**

BPA-PO400部、BPA-EO600部、テレフタル酸1000部、フマル酸800部、5-スルホイソフタル酸ナトリウムジメチル100部、ジブチルスズ4部をフラスコ内で混合し、減圧雰囲気下で220℃に加熱して8時間脱水縮合しスルホン化ポリエステル樹脂を得た。軟化点は106℃であった。融点は64℃であった。得られた樹脂200部とイオン交換水800部をオートクレーブ中で加熱しながらホモジナイザー (IKAジャパン社製:ウルトラタラクス) で混合攪拌した後、室温まで冷却し、スルホン化PES1分散液 (平均粒径160nm) を得た。

**【0103】****(離型剤分散液の製造)****離型剤分散液 1 (WEP-5RF) :**

エレクトールWEP-5RF (日本油脂社製、軟化点82℃) 200部、イオン交換水784部、アニオン性界面活性剤 (日本油脂社製:ニューレックスR) 16部をオートクレーブ中で溶解後、ホモジナイザーで分散させて離型剤分散液1 (平均粒径200nm) を得た。

**【0104】****離型剤分散液 2 (WE-2) :**

エレクトールWE-2 (日本油脂社製、軟化点60℃) 200部、イオン交換水784部、アニオン性界面活性剤 (日本油脂社製:ニューレックスR) 16部をオートクレーブ中で溶解後、ホモジナイザーで分散させて離型剤分散液2 (平均粒径200nm) を得た。

**【0105】****(着色剤分散液の製造)****シアン着色剤分散液 C1 :**

顔料C. I. ピグメントブルー	15 : 3	50部
ドデシル硫酸エステルNa塩		10部
イオン交換水		200部

上記材料をサンドグラインダーミルで分散させ、体積平均粒子径 (D50) が170nmの着色剤分散液C1を得た。

**【0106】****マゼンタ着色剤分散液 M1 :**

顔料をC. I. ピグメントレッド122に変更した以外は、シアン着色剤分散液C1の

製造方法と同様の方法でマゼンタ着色剤分散液M1を得た。顔料微粒子の体積平均粒子径(D50)は180nmであった。

イエロー着色剤分散液Y1:

顔料をC. I. ピグメントイエロー74に変更した以外は、シアン着色剤分散液C1の製造方法と同様の方法でイエロー着色剤分散液Y1を得た。顔料微粒子の体積平均粒子径(D50)は150nmであった。

ブラック着色剤分散液K1:

顔料をカーボンブラック(モーガルL; キャボット社製)に変更した以外は、シアン着色剤分散液C1の製造方法と同様の方法でブラック着色剤分散液K1を得た。顔料微粒子の体積平均粒子径(D50)は160nmであった。

#### 【0107】

(トナー粒子の製造)

以下、特記しない限り、分散液の重量は「固形分重量」を意味するものとする。

実施例1:

(コア粒子の形成)

温度計、冷却管、攪拌機を取り付けた、4つ口フラスコに、PES2分散液500g、アニオン性界面活性剤(日本油脂社製:ニューレックスR)6.4gを投入し、280rpmで40分間攪拌した。離型剤分散液1を75g、着色剤分散液C1を48gをさらに投入し、1NのNaOH水溶液にてpHを10に調整した。10wt%塩化マグネシウム水溶液80gを10分間かけて滴下し、その後56℃まで一気に昇温して2時間保持した。

#### 【0108】

(シェル層の形成)

結晶性樹脂1分散液64g、PES1分散液11gを予め混合し、得られた混合分散液を系に徐々に添加した後、85℃に昇温し1時間保持した。得られた分散液を少量サンプリングして遠心分離機にかけ、上澄み液が透明になっていることを確認後、アニオン性界面活性剤(日本油脂社製:ニューレックスR)4.8gを一気に加えた。その後、94℃まで昇温し1時間保持した。冷却し、洗浄し、乾燥させてトナー粒子を得た。トナー粒子の粒径は5.0μm、円形度は0.988であった。

#### 【0109】

実施例2:

PES1分散液をスルホン化PES1分散液に変更した以外、実施例1と同様の方法で、トナー粒子を得た。トナー粒子の粒径は5.0μm、円形度は0.988であった。

実施例3:

結晶性樹脂1分散液をスルホン化結晶性樹脂1分散液に変更した以外、実施例1と同様の方法で、トナー粒子を得た。トナー粒子の粒径は5.0μm、円形度は0.988であった。

#### 【0110】

実施例4:

PES2分散液500gをPES2分散液400gと結晶性樹脂1分散液100gに変更した以外、実施例1と同様の方法で、トナー粒子を得た。トナー粒子の粒径は5.0μm、円形度は0.988であった。

実施例5:

PES1分散液を使用することなく、結晶性樹脂1分散液を75g使用した以外、実施例1と同様の方法で、トナー粒子を得た。トナー粒子の粒径は5.0μm、円形度は0.988であった。

#### 【0111】

実施例6:

結晶性樹脂1分散液を54g、PES1分散液を21gに変更した以外、実施例1と同様の方法で、トナー粒子を得た。トナー粒子の粒径は5.0μm、円形度は0.988で



あった。

実施例 7:

結晶性樹脂 1 分散液を結晶性樹脂 2 分散液に、PES 2 分散液を PES 3 分散液に、シエル化温度 85℃を 90℃に変更した以外、実施例 1 と同様の方法で、トナー粒子を得た。トナー粒子の粒径は 5.0  $\mu\text{m}$ 、円形度は 0.988 であった。

【0112】

実施例 8:

結晶性樹脂 1 分散液を結晶性樹脂 3 分散液に、離型剤分散液 1 を離型剤分散液 2 に、シエル化温度 85℃を 62℃に変更した以外、実施例 1 と同様の方法で、トナー粒子を得た。トナー粒子の粒径は 5.0  $\mu\text{m}$ 、円形度は 0.992 であった。

実施例 9:

結晶性樹脂 1 分散液 64 g を結晶性樹脂 3 分散液 71 g に、PES 1 分散液重量 11 g を 4 g に、離型剤分散液 1 を離型剤分散液 2 に、シエル化温度 85℃を 62℃に変更した以外、実施例 1 と同様の方法で、トナー粒子を得た。トナー粒子の粒径は 5.0  $\mu\text{m}$ 、円形度は 0.992 であった。

【0113】

比較例 1:

温度計、冷却管、攪拌機を取り付けた、4 つ口フラスコに、PES 2 分散液 75 g、結晶性樹脂 1 分散液 42.5 g、アニオン性界面活性剤（日本油脂社製：ニューレックス R）6.4 g を投入し、280 rpm で 40 分間攪拌した。離型剤分散液 1 を 75 g、着色剤分散液 C1 を 48 g を投入し、1 N の NaOH 水溶液にて pH を 10 に調整した。10 wt % 塩化マグネシウム水溶液 80 g を 10 分間かけて滴下し、その後 56℃まで一気に昇温して 2 時間保持した。

アニオン性界面活性剤（日本油脂社製：ニューレックス R）4.8 g を一気に加えた。その後、92℃まで昇温し 1 時間保持した。冷却し、洗浄し、乾燥させてトナー粒子を得た。トナー粒子の粒径は 5.8  $\mu\text{m}$ 、円形度は 0.982 であった。

【0114】

比較例 2:

温度計、冷却管、攪拌機を取り付けた、4 つ口フラスコに、PES 2 分散液 500 g、アニオン性界面活性剤（日本油脂社製：ニューレックス R）6.4 g を投入し、280 rpm で 40 分間攪拌した。離型剤分散液 1 を 75 g、着色剤分散液 C1 を 48 g を投入し、1 N の NaOH 水溶液にて pH を 10 に調整した。10 wt % 塩化マグネシウム水溶液 80 g を 10 分間かけて滴下し、その後 56℃まで一気に昇温し 2 時間保持した。

PES 1 分散液 75 g を系に徐々に添加した後、85℃に昇温し 1 時間保持した。得られた分散液を少量サンプリングして遠心分離機にかけ、上澄み液が透明になっていることを確認後、アニオン性界面活性剤（日本油脂社製：ニューレックス R）4.8 g を一気に加えた。その後、94℃まで昇温し 1 時間保持した。冷却し、洗浄し、乾燥させてトナー粒子を得た。トナー粒子の粒径は 5.4  $\mu\text{m}$ 、円形度は 0.984 であった。

【0115】

比較例 3:

結晶性樹脂 1 分散液重量 64 g を 45 g に、PES 1 分散液重量 11 g を 30 g に変更した以外、実施例 1 と同様の方法で、トナー粒子を得た。トナー粒子の粒径は 5.0  $\mu\text{m}$ 、円形度は 0.988 であった。

【0116】

比較例 4:

温度計、冷却管、攪拌機を取り付けた、4 つ口フラスコに、PES 2 分散液 500 g、アニオン性界面活性剤（日本油脂社製：ニューレックス R）6.4 g を投入し、280 rpm で 40 分間攪拌した。離型剤分散液 1 を 75 g、着色剤分散液 C1 を 48 g を投入し、1 N の NaOH 水溶液にて pH を 10 に調整した。10 wt % 塩化マグネシウム水溶液 80 g を 10 分間かけて滴下し、その後 56℃まで一気に昇温し 2 時間保持した。一旦 5



0℃まで冷却した。

結晶性樹脂4分散液64g、PES1分散液11gを予め混合し、得られた混合分散液を系に徐々に添加した後、そのまま1時間保持した。得られた分散液を少量サンプリングして遠心分離機にかけ、上澄み液が透明になっていることを確認後、アニオン性界面活性剤（日本油脂社製：ニューレックスR）4.8gを一気に加えた。その後、55℃まで昇温し1時間保持した。冷却し、洗浄し、乾燥させてトナー粒子を得た。トナー粒子の粒径は5.9μm、円形度は0.980であった。

【0117】

比較例5：

温度計、冷却管、攪拌機を取り付けた、4つ口フラスコに、PES2分散液500g、アニオン性界面活性剤（日本油脂社製：ニューレックスR）6.4gを投入し、280rpmで40分間攪拌した。離型剤分散液1を75g、着色剤分散液C1を48gを投入し、1NのNaOH水溶液にてpHを10に調整した。10wt%塩化マグネシウム水溶液80gを10分間かけて滴下し、その後56℃まで一気に昇温して2時間保持した。

結晶性樹脂5分散液64g、PES1分散液11gを予め混合し、得られた混合分散液を系に徐々に添加した後、95℃まで昇温し、そのまま1時間保持した。得られた分散液を少量サンプリングして遠心分離機にかけ、上澄み液が透明になっていることを確認後、アニオン性界面活性剤（日本油脂社製：ニューレックスR）4.8gを一気に加えた。その後、1時間保持した。冷却し、洗浄し、乾燥させてトナー粒子を得た。トナー粒子の粒径は6.2μm、円形度は0.984であった。

【0118】

比較例6：

温度計、冷却管、攪拌機を取り付けた、4つ口フラスコに、PES2分散液400g、結晶性樹脂1分散液100g、アニオン性界面活性剤（日本油脂社製：ニューレックスR）6.4gを投入し、280rpmで40分間攪拌した。離型剤分散液1を75g、着色剤分散液C1を48gを投入し、1NのNaOH水溶液にてpHを10に調整した。10wt%塩化マグネシウム水溶液80gを10分間かけて滴下し、その後56℃まで一気に昇温し2時間保持した。

PES1分散液75gを系に徐々に添加した後、85℃に昇温し1時間保持した。得られた分散液を少量サンプリングして遠心分離機にかけ、上澄み液が透明になっていることを確認後、アニオン性界面活性剤（日本油脂社製：ニューレックスR）4.8gを一気に加えた。その後、94℃まで昇温し1時間保持した。冷却し、洗浄し、乾燥させてトナー粒子を得た。トナー粒子の粒径は5.8μm、円形度は0.980であった。

【0119】

【表 1】

コ7													
シェル				樹脂 A				樹脂 B					
結晶性 PES				非晶質樹脂 1		軟化点 (°C)		含有量 (総コ7 樹脂 重量比)		WAX1			
樹脂	軟化点 (°C)	含有量 (シェル用 樹脂比 重量%)	樹脂	軟化点 (°C)	樹脂	軟化点 (°C)	樹脂	軟化点 (°C)	含有量 (総コ7 樹脂 重量比)	種類	品名	軟化点 (°C)	添加量
1	91	85%	PES1	105	PES2	108	100%	—	—	イソル WAX	WEP-5RF	82	15%
2	91	85%	スルホン化 PES1	106	PES2	108	100%	—	—	イソル WAX	WEP-5RF	82	15%
3	89	85%	PES1	105	PES2	108	100%	—	—	イソル WAX	WEP-5RF	82	15%
4	91	85%	PES1	105	PES2	108	80%	結晶性 樹脂 1	20%	イソル WAX	WEP-5RF	82	15%
5	91	100%	—	—	PES2	108	100%	—	—	イソル WAX	WEP-5RF	82	15%
6	91	72%	PES1	105	PES2	108	100%	—	—	イソル WAX	WEP-5RF	82	15%
7	117	85%	PES1	105	PES3	119	100%	—	—	イソル WAX	WEP-5RF	82	15%
8	64	85%	PES1	105	PES2	108	100%	—	—	イソル WAX	WE-2	60	15%
9	64	95%	PES1	105	PES2	108	100%	—	—	イソル WAX	WE-2	60	15%
1	—	—	—	—	PES2	108	15%	結晶性 樹脂 1	85%	イソル WAX	WEP-5RF	82	15%
2	—	—	PES1	105	PES2	108	100%	—	—	イソル WAX	WEP-5RF	82	15%
3	91	60%	PES1	105	PES2	108	100%	—	—	イソル WAX	WEP-5RF	82	15%
4	51	85%	PES1	105	PES2	108	100%	—	—	イソル WAX	WEP-5RF	82	15%
5	125	85%	PES1	105	PES2	108	100%	—	—	イソル WAX	WEP-5RF	82	15%
6	—	—	PES1	105	PES2	108	100%	結晶性 樹脂 1	20%	イソル WAX	WEP-5RF	82	15%

【0120】

なお、各実施例および比較例においてはシアントナー粒子を得ただけでなく、シアン着色剤分散液 C 1 の代わりにマゼンタ着色剤分散液 M 1、イエロー着色剤分散液 Y 1 または

ブラック着色剤分散液 K1 を使用した以外、シアントナー粒子の製法と同様にして、マゼンタトナー粒子、イエロートナー粒子およびブラックトナー粒子も得た。

#### 【0121】

(トナーの製造)

得られたトナー粒子に対して、外添剤として疎水性シリカ（ヘキストジャパン社製；H2000、15 nm）を 0.8 重量%、疎水性チタニア（チタン工業社製；STT30A、30 nm）を 0.4 重量%の割合で加え、これらをヘンシェルミキサーにより混合して添加処理を行い、トナーを得た。

#### 【0122】

(トナー評価)

<耐熱保管性>

シアントナー 20 g を 50 ml ガラス瓶に入れ、50℃の高温下に 24 時間放置後、そのトナーを目視で確認することにより耐熱保管性を評価した。

○：凝集トナーがなく、全く問題なし；

△：軽い軟凝集が存在するが、軽い力ですぐ解れ、実用上問題ないもの；

×：強い凝集塊が存在し、容易には解れないもので実用上問題あり。

#### 【0123】

以下、各実施例または比較例で得られた 4 色のトナーを実機に搭載して評価した。

まず、転写機構と定着機構とを別々に有するカラーレーザープリンタ（magicolor2300DL；ミノルタキューエムエス社製）を用いて、以下の評価を行った。

<定着性；非オフセット温度幅>

マシンの定着器の定着温度を任意に変更できるように改造した。定着ローラの温度を変化させ、低温側は合計付着量  $15 \text{ g/m}^2$  の 3 色（Y, M, C）を重ね合わせたベタ画像を画だした。高温側は付着量  $0 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$  の単色のグラデーション画像を各色で画だした。定着ローラ通過後の紙上の画像を観察した。いずれの画像においても低温オフセットおよび高温オフセットが発生しない定着温度幅（非オフセット温度幅）によって評価を行った。紙は CF900 用標準紙の CF ペーパー（坪量  $80 \text{ g/m}^2$ ）を用いた。オフセットがわずかでも確認できるものは不良とした。

○：非オフセット温度幅が 40℃以上であった；

△：非オフセット温度幅が 30℃以上 40℃未満であった；

×：非オフセット温度幅が 30℃未満であった。

#### 【0124】

<低温定着性・折り曲げ試験>

上記非オフセット温度幅の評価方法において 130℃で複写紙上に定着された複写画像を真中から 2 つに折り曲げてその剥離性を目視にて判断した。

○：画像上に剥離はなく、実用上問題なし；

△：画像上に若干剥離が生じるが、実用上問題がない；

×：画像上に多くの剥離が生じ、実用上問題あり。

#### 【0125】

<耐久性（耐破碎性）>

L/L 環境（10℃、15%）において白紙で 2000 枚の耐久試験を行った後、評価トナーを取り出して、反射型電子顕微鏡を用いて、1000 倍の倍率で視野を変えて観察を 5 回行い、トナー 500 個中の破碎トナーの平均個数で行った。評価基準を以下に示す。

○：破碎トナーが全くなく、実用上問題ないもの；

△：破碎トナーが 1～9 個存在するが、実用上問題ないもの；

×：破碎トナーが 10 個以上存在し、実用上問題あるもの。

#### 【0126】

<フィルミング性（BS 含む）>

L/L 環境の初期および N/N 環境（23℃、45%）の初期及び 2000 枚連続複写

後（耐久後）にそれぞれ感光体上、中間転写体上を目視で評価した。連続複写は所定のプリントパターンでC/W比が6%の条件で行った。

○：感光体および中間転写体のいずれにもフィルミングおよびBSの発生がなかった；

△：感光体または中間転写体の一方でフィルミングおよびBSの発生がみられるが、画像上では見られず、実用上問題なし；

×：感光体または中間転写体の少なくとも一方でフィルミングおよびBSの発生があり、画像上でも確認でき、実用上問題あり。

#### 【0127】

##### <画像保管性>

所定のプリントパターンでC/W比が6%の条件で10枚連続複写を行った。複写は両面に行った。得られた画像を10枚重ねて、50℃で24時間保管した。その後の状態を観察して評価した。

○：画像同士のくっつきが見られず、実用上問題ない；

×：画像同士のくっつきがあり、はがすと画像欠損ができ、実用上問題がある。

#### 【0128】

次いで、改造して図2に示す転写同時定着装置を組み込んだカラーコピー機（DiALTA Color CF3102；ミノルタ社製）を用いて、以下の評価を行った。

##### <定着性；非オフセット温度幅>

改造DiALTA Color CF3102を用いた以外、magicolor2300DLを用いた上記非オフセット温度幅の評価方法と同様である。

##### <低温定着性・折り曲げ試験>

改造DiALTA Color CF3102を用いた以外、magicolor2300DLを用いた上記低温定着性の評価方法と同様である。

#### 【0129】

##### <光沢ムラ>

定着下限温度（低温オフセットが発生しない下限温度）+20℃の定着温度に設定して、1万枚の耐久耐刷後、トナー付着量 $12.5 \pm 0.5 \text{ g/m}^2$ のソリッドパターンを画出し、光沢ムラの状態を目視で評価した。定着下限温度とは非オフセット温度幅の評価において測定された非オフセット温度幅の下限温度である。定着温度を評価結果とともに表に示す。

○：最高光沢度と最低光沢度の差がほとんどわからないもの；

△：最高光沢度と最低光沢度の差が少しあるが実用上問題ないもの；

×：最高光沢度と最低光沢度の差がはっきりしており、実用上問題のあるもの。

#### 【0130】

【表 2】

	評価結果									
	一般					転写同時定着				
	低温 定着性	非オフセット 温度幅	耐熱 保管	画像 保管性	耐破砕性	フイルミング	光沢ムラ			低温 定着性
							結果	定着温度 (°C)	非オフセット 温度幅	
実施例 1	○	○	○	○	○	○	○	130	○	○
実施例 2	○	○	○	○	○	○	○	130	○	○
実施例 3	○	○	○	○	○	○	○	130	○	○
実施例 4	○	○	○	○	○	○	○	125	○	○
実施例 5	○	○	○	○	△	○	○	130	○	○
実施例 6	○	○	○	○	○	○	○	130	○	○
実施例 7	○	○	○	○	○	○	○	135	○	○
実施例 8	○	○	○	○	○	○	○	125	○	○
実施例 9	○	○	○	○	○	○	○	125	○	○
比較例 1	○	△	×	○	×	×	○	125	×	×
比較例 2	×	×	×	○	○	○	△	145	×	×
比較例 3	△	×	○	○	×	×	○	135	×	△
比較例 4	○	×	×	×	×	×	○	125	×	△
比較例 5	×	×	○	○	○	○	×	145	×	×
比較例 6	×	×	×	○	○	○	×	150	×	×

## 【0131】

## &lt;測定方法&gt;

(離型剤軟化点)

示差走査熱量計 (DSC-200: セイコー電子社製) を用い、測定する試料 10mg を精密に秤量して、これをアルミニウムパンに入れ、リファレンスとしてアルミナをアルミニウムパンに入れたものを用い、昇温速度 30℃/min で常温から 200℃まで昇温させた後、これを冷却し、昇温速度 10℃/min で 20℃～200℃の間で測定を行ない、メイン吸熱ピークの温度を離型剤軟化点とした。

## 【0132】

(トナー粒子の粒径、コア粒子の体積平均粒径)

粒径は、コールターマルチサイザー II (ベックマンコールター社製) で測定した。本発明においては、コールターマルチサイザー II を用い、粒度分布を出力するインターフェース (ベックマンコールター社製)、パーソナルコンピュータを接続して使用した。前記

コールターマルチサイザーIIにおけるアパーチャーとしては $50\mu\text{m}$ のものを用いて、 $0.99\mu\text{m}$ 以上（例えば、 $2\sim 40\mu\text{m}$ ）のトナーの体積分布を測定して粒度分布および平均粒径を算出した。

（測定条件）（1）アパーチャー： $50\mu\text{m}$ （2）サンプル調製法（トナー粒径の場合）：電解液（ISOTON-II-pc（ベックマンコールター社製）） $50\sim 100\text{ml}$ に界面活性剤（中性洗剤）を適量加えて攪拌し、これに測定試料 $10\sim 20\text{mg}$ を加える。この系を超音波分散機にて1分間分散処理することにより調製する。（3）サンプル調製法（コア粒子の粒径の場合）は会合液そのものを、電解液（ISOTON-II-pc（ベックマンコールター社製）） $50\sim 100\text{ml}$ に適量加えて測定用試料として調製した。

。（トナー粒子の円形度）

円形度＝（円相当径から求めた円の周囲長）／（粒子投影像の周囲長）

FPIA-1000（東亜医用電子株式会社製）により測定した。

（樹脂粒子、顔料粒子、離型剤粒子の粒径測定）

MICROTRAC UPA 150（日機装株式会社製）により測定した。

【図面の簡単な説明】

【0133】

【図1】本発明の画像形成方法を採用した画像形成装置の一例を示す概略構成図である。

【図2】本発明の画像形成方法に適した転写同時定着装置の一例を示す概略構成図である。

【図3】図2の転写同時定着装置を備えたフルカラー画像形成装置の概略構成図である。

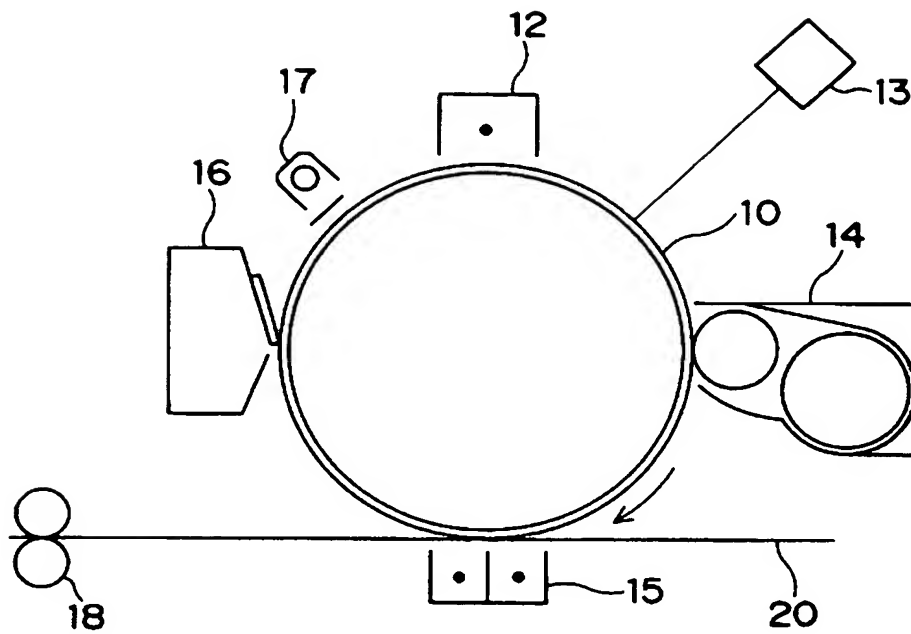
【符号の説明】

【0134】

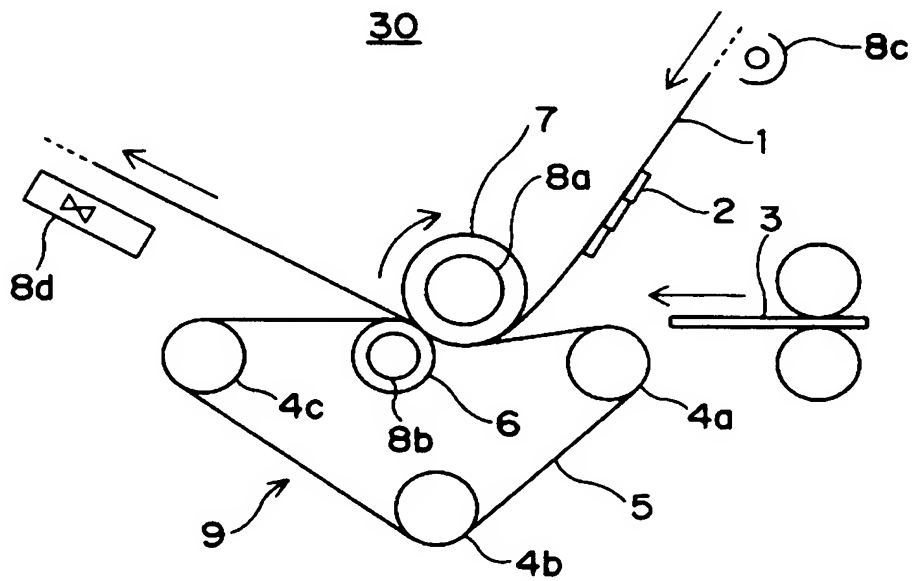
1：中間転写体（中間転写ベルト）、2：トナー像、3：記録媒体（用紙など）、4a、4b、4c：支持ローラー（テンションローラー）、5：耐熱ベルト、6：加圧ローラー、7：定着ローラー、8a、8b：ヒーターランプ、8c：加熱器、8d：冷却器、9：ベルトニップ装置、30：転写・定着装置。

【書類名】 図面

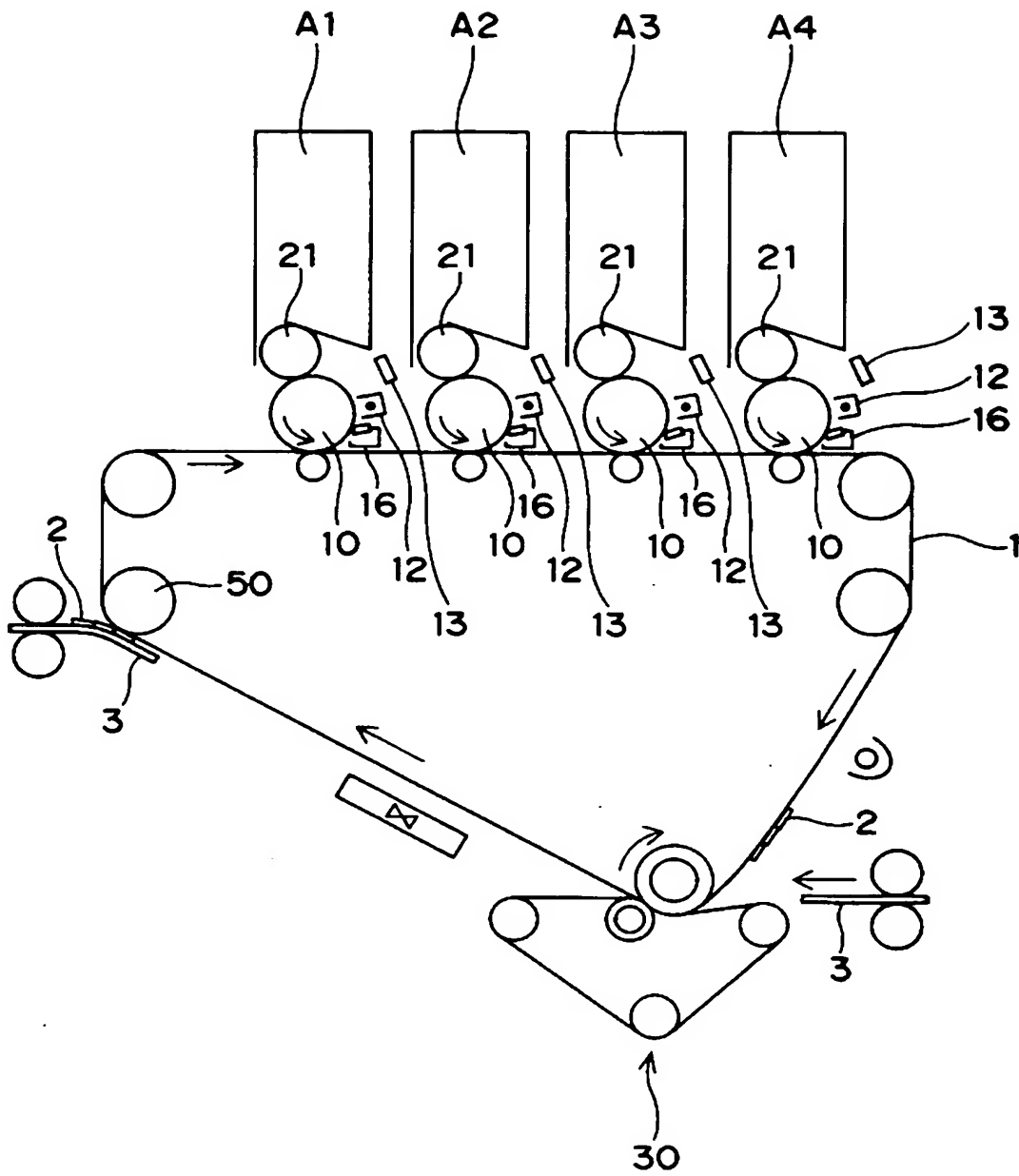
【図 1】



【図 2】



【図 3】





**【書類名】要約書****【要約】**

**【課題】** 耐熱保管性に優れたトナーを用いても十分な定着強度を有する画像を形成可能で、低温オフセットおよび高温オフセットの発生しない定着温度範囲（非オフセット温度幅）が比較的広い画像形成方法を提供すること。

**【解決手段】** コア粒子表面にシェル層を有してなるコアシェル構造型トナー粒子を含有する静電荷像現像用トナーであって、シェル層が軟化点 6 0 ～ 1 2 0 ℃の結晶性ポリエステル樹脂をシェル層構成樹脂全体の 7 0 ～ 1 0 0 重量%含有する静電荷像現像用トナーを用いることを特徴とする画像形成方法。

**【選択図】** なし

特願 2 0 0 3 - 3 2 9 4 6 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 6 0 7 9 ]

1. 変更年月日	1 9 9 4 年 7 月 2 0 日
[変更理由]	名称変更
住 所	大阪府大阪市中央区安土町二丁目 3 番 1 3 号 大阪国際ビル
氏 名	ミノルタ株式会社